JA 0016552 JAN 1986

(54) INTEGRATED CIRCUIT DEVICE

(11) 61-16552 (A)

(43) 24.1.1986 (19) JP

(21) Appl. No. 60-134042

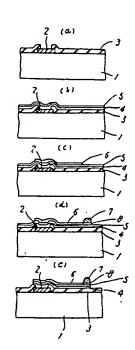
(22) 21.6.1985

(71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) KEIJI MIYAMOTO

(51) Int. Cl4. H01L21/92

PURPOSE: To form a bump electrode easily at an arbitrary position on a semi-conductor substrate, to which various elements are shaped, by constituting the titled integrated circuit device by the substrate, a wiring layer, an insulating film coating one main surface of the substrate except an electrode section, conductive layers of at least two layers, an uppermost layer thereof consists of a substance difficult to be wetted by solder, and a bump.

CONSTITUTION: A hole is bored to a protective film 3 on an electrode section in a wiring layer 2 formed onto a substrate 1. Plating foundation layers composed of two layers are shaped onto the whole surface on the substrate. A plating layer 6 shaped according to a pattern so as to tie a desired arbitrary bump forming position on the substrate and the upper section of the electrode section in the wiring layer 2 is shaped. A solder bump 7 connected to the plating layer 6 is formed by using a photo-resist mask. Since the plating layer shaped into an uppermost layer is not wetted by solder, the solder bump does not extend over the substrate due to wetting. Lastly, the plating foundation layers are removed selectively through etching while employing the plating layer 6 and the solder bump 7 as masks.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116552

(43)公阴日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.CL⁸

識別記号

厅内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06 H 0 5 B 33/14 Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特顯平4-264627

(22)出顧日

平成 4年(1992)10月2日

(71)出版人 000002174

橙水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天湖2丁目4番4号

(72)発明者 畠沢 剛信

茨城県つくば市二の宮4-8-3-3-

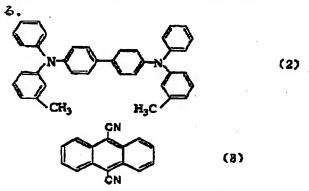
102

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 低電圧の条件下においても高輝度でかつ長期 に亘り安定して発光する有機電界発光案子を提供する。 【構成】 隔極用透明電極が形成されたガラス基板の陽 極用透明電極2面に、正孔輸送層、発光層、及び、陰極 用金属電極をこの順に積層して成り、上記正孔輸送層が 化合物(2)と化合物(3)との混合物で構成されてい



【効果】 上記混合物の適用により、機能発現に必要な 最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく 正孔翰送層3が形成されかつ正孔翰送効率を向上させる ことができ、10V前後という極低電圧の条件下でも高 輝度でかつ長期に買り安定して発光する有機電界発光素 子が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】2つの電極間に、正孔輸送層と有機色素よ り成る発光層とを備え、又は、正孔輸送層と電子輸送層 及びこれ等に挟まれた有機色索より成る発光層とを備え る有機電界発光素子において、

(1)

*上記正孔輸送層が下記一般式(1)で示されるいずれか 一方の化合物と下配一般式(2)で示される化合物との 混合物により構成されていることを特徴とする有機電界 **発光索子。**

2

【化1】 (1) (1) - b

式中のX社、CI,Br,CNを表す。

【化2】

【発明の詳細な説明】 [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、有機色素より成る発光 層を備えた有機電界発光素子に係り、特に、10V前後 の極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定し て発光する有機電界発光素子の改良に関するものであ る.

[0002]

【従来の技術】電界発光素子は従来からよく知られてお り、一般には2つの電極間に正孔輸送層と発光層とを備 え、正孔翰送層を通じて陽極電極から供給された正孔と 他方の陰極電極から供給された電子とが上記発光層と正 孔翰送層の界面で再結合して一重項励起子を生成し上記 発光層が発光するものである。

【0003】そして、上記電界発光索子の発光効率を高 めるためには、電子や正孔等の電荷注入効率、電荷輸送 効率、一重項励起子の生成確率、及び、一重項励起子の **発光遷移確率等を高めることが重要であり、例えば、陰** 極電極から電子を適切に発光層に輸送すると共に、正孔 輸送層から輸送された正孔が一重項励起子生成に関与せ ず発光層を透過して陰極へ移動することを防止する電子 輸送層を上記発光層と陰極電極の間に設け、一重項励起 子の生成確率を向上させて発光効率を高めた電界発光素 子も開発されている。

【0004】ところで、このような電界発光素子として は、従来、発光層に硫化セレンや硫化亜鉛等の無機系蛍 光体を用いた無機系の電界発光素子が一般的であった が、近年、発光層として有機色素を利用した有機電界発 光素子が提案されている。

【0005】例えば、特開昭59-194393号に記 載された有機電界発光素子は、陽極上に、順次、正孔輪※50 め、製膜されたこれ等正孔輸送層や発光層の膜構造はア

20※送層、有機色素より成る発光層、陰極を設けて構成さ

れ、両電極間に25 V以下の低電圧を印加した場合に少 なくとも9×10-6 (W/W) に及ぶ電力転換効率 (人 力に対する出力の比で定義されシステムの駆動電圧の関 数)をもって発光するものであった。

【0006】また、特開半2-255789号公報にお いては上記発光層にナフタレン誘導体を適用することに より、また、特開平2-223188号公報では正孔翰 送材料と発光材料の混合物層若しくは電子輸送材料と発 光材料の混合物層を適用することにより発光効率や発光 **輝度などを改善した有機電外発光素子が開示されてい** 3.

[0007]

【発明が解決しようとする課題】ところで、これ等公報 に記載された有機電界発光素子においては、その発光輝 度の初期値としてはいずれもほぼ十分な値を示している が発光輝度の安定性や発光寿命の点で十分な性能を示す ものは未だ得られていなかった。

【0008】そして、この原因は上記有機電界発光索子 の一部を構成する正孔輸送層の膜厚が本来の正孔輸送機 能を発現するために必要な膜厚よりも厚く設定されてい ることにあった。すなわち、上記正孔翰送層に適用され ている従来の材料では、その膜厚を薄く設定するとピン ホールを回避することが困難になるため本来の正孔輸送 機能を発現するために必要な脱厚より厚く設定せざるを 得なかった。従って、その分、正孔翰送層の抵抗値が高 くなるため駆動時における上記正孔輸送層からの発熱が 避けられなくなる。

【0009】他方、上記正孔輸送層や発光層等の製膜手 段としては、通常、蒸着法や温式法が適用されているた

3

モルファスである場合がほとんどであった。

【0010】このため、実用に値する輝度を得る程度の 印加電圧で生ずる上記正孔輸送層からの発熱に起因し て、構成材料である有機化合物が容易に動いてしまい最 適な膜構造を維持できなくなると共に上記有機化合物が 熱的ダメージを受ける弊害があった。

【0012】特に、上記正孔輸送層や発光層等の製限手段にキャスティング法やスピンコート法などの湿式製膜法が適用された場合、正孔輸送層を構成する製膜材料にはピンホールを回避するための結着材が混入されているため電気抵抗値が更に高くなり、上記弊害が更に顕著になる問題点があった。

【0013】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、低電圧の条件下においても高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有*20

*機電界発光素子を提供することにある。

[0014]

【課題を解決するための手段】この様な技術的背景の下、本発明者等が低電圧で高輝度に発光し得る有機色素について鋭電検討した結果、ある特定の2種類の化合物から成る混合物を用いて上記正孔輸送層を構成した場合、この正孔輸送層の膜厚について正孔輸送機能を発現するために必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールが生じないことを見出だし本発明を完成するに至ったものである。

【0015】すなわち請求項1に係る発明は、2つの電極間に、正孔輸送層と有機色素より成る発光層とを備え、又は、正孔輸送層と電子輸送層及びこれ等に挟まれた有機色素より成る発光層とを備える有機電界発光素子を前提とし、上記正孔輸送層が下記一般式(1)で示されるいずれか一方の化合物と下記一般式(2)で示される化合物との混合物により構成されていることを特徴とするものである。

[0016]

【化3】

式中のXは、CI,Br,CNを表す。

【化4】

本発明に係る有機電界発光索子においては、従来と同様に、上記発光層を正孔輸送層と共に2つの電極で挟み、この2つの電極から注入される正孔と電子を正孔輸送層と発光層の界面で結合させて発光層を発光させる。従って、この2つの電極のうち正孔輸送層側に設けられる電極は陽極用電極であり、他方、発光層側に配置される電極は陰極用電極である。

【0017】また、発光層から生じる蛍光を外部へ射出するため、陽極側、陰極側のどちらでもよいが光を取出す側については、基板材料、電極材料、電荷移動材料共に発光波長が透過し得る透明性を必要とする。

【0018】上記基板材料としては、例えば、ソーグライムガラスや硼珪酸ガラス等のガラス基板、シリコンウエハー若しくはポリカーボネート、アクリル、エボキシ等の合成樹脂基板等が挙げられる。

【0019】また、上記陽極用電極としては正孔を効率※50

※よく注入できるものが好ましく、例えば、S π O2 、I π O2 、若しくは I T O等の透明電極、あるいは金又は ニッケルから成る半週明電極等従来公知の電極材料がいずれも適用可能である。

【0020】また、陰極用電極としては電子を効率よく 40 注入できる金属が好ましく、Mg、Al、Ag、In、Li、Naなどに代表される仕事関数の小さな金属であればいずれも使用可能であり、真空蒸着法やスパッタリング法により30nm以上の限以に製度形成されるものが好ましい。

【0021】一方、正孔翰送層は、電場を与えられた電極間において陽極用電極からの正孔を適切に効率良く発光層へ伝達することができ、かつ、機能発現に必要な最低限の膜厚でもピンホールを生ずることなく製膜可能な低抵抗化合物により構成することができる。

【0022】そして、本発明においては下記一般式

6

特開平6-116552

5

(1)で示されるいずれか一方の化合物と下記一般式

(2) で示される化合物との混合物が適用され、好まし

くは真空蒸着法等の方法により5~60 nmの膜厚に形*

*成される. [0023] [化5] (1)-b

式中のXは、CI,Br,CNを安す。

[186]

また、上記発光層は可視光域に強い蛍光を示し、かつ、製膜性の良い有機化合物なら任意の材料が適用できる。例えば、ピレン、ペリレン、ペリレン誘導体類、ペリノン誘導体類、アントラセン、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ボルフィリン類等、従来公知の材料が適用可能であり、真空蒸若法等により3~100 nmの膜厚に製膜形成されたものが好ましい。

【0024】また、発光層から陰極用電極に正孔が移動することを防止すると共に陰極用電極から発光層へ電子を適切に注入して一重項励起子の生成確率を向上するため、発光層と陰極用電極の間に電子輸送層を設けることができる。このような電子輸送層としては、電場を与えられた電極間において、陽極からの正孔をブロックし、陰極からの電子を適切に陰極側へ伝達することができる化合物により形成することができる。

【0025】この電子輸送層に適用できる無機化合物としては、P(燐)がドーピングされたn型のアモルファスシリコン薄膜、若しくはCdS(n型)、CdSe(n型)、ZnSe(n型)等の化合物半導体薄膜が例示できる。

【0026】他方、有機化合物としては、例えば、アミノ基又はその誘導体を有するようなトリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアソール、オキサジン、アゾ等の各種染料及び顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2,4,7ートリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどが適用できる。

【0027】そして、好ましくは真空蒸着法等の方法により5~70nmの膜厚に形成される。

[0028]

【作用】請求項1に係る発明によれば、上記一般式

(1)で示されるいずれか一方の化合物と上記一般式 ※

※(2)で示される化合物との混合物により正孔輸送層が 構成されているため、機能発現に必要な最低限の膜厚に 設定してもピンホールを生ずることなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を向上させることも可能と なる。

【0029】従って、10V前後という極低電圧の条件下でも高薄度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供することが可能となる。

[0030]

【実施例】以下、本発明を実施例に従って更に詳細に説明する。

【0031】 [実施例1] この実施例に係る有機電射発 30 光素子は、図1に示すように松崎真空(株)製の硼時酸 ガラス基板1と、このガラス基板1上に順に形成された ITO膜から成る陽極用透明電極2、正孔輸送層3、発 光層4、及び、金属マグネシウムから成る陰極用金属電 極6とでその主要部が構成されており、かつ、この素子 面積の大きさは0.25cm² (5mm×5mm)に設 定されている。

【0032】そして、上記正孔輸送層3は下記一般式

(3)で示された化合物と下記一般式(2)で示された 化合物との混合物により構成され、かつ、上記発光層4 は下記一般式(4)で示された化合物により構成されて いる。

[0033]

【化7】

[化8]

20

【化9】

尚、上記陽極用透明電極2を構成するITO膜面内の抵抗傾の平均傾は100/sq.、正孔輸送層3の膜厚は50nm、及び、発光層4の膜厚は70nmに設定されており、かつ、素子面積は陰極用金属電極6の面積により規定した。

【0034】そして、図1に示すようにこの有機電界発 光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に1 1Vの電圧を印加したところ、電流密度78mA/cm²を示し、570nmの波長にて輝度900cd/m²の発光を示した。

【0035】尚、この有機電外発光素子は以下のような方法で製造されている。

【0036】すなわち、まず松崎真空(株)製の棚珪酸 ガラス基板1表面のITO膜を15wt%の塩酸水溶液 で所望のパターンにエッチングして陽極用透明電極2を 30 形成し、かつ、純水で洗浄し、次いでエタノールの蒸気 洗浄を行い、クリーンオーブンで100℃×10Hrの 条件で乾燥した。

【0037】次に、上配正孔輸送層3は図2に示す真空 蒸着装置を使用し、ボート加熱法により形成した。

【0038】すなわち、予めゾーンメルティング法により精製した上記一般式(3)で示された化合物と一般式(2)で示された化合物を使用し、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置し、加熱して蒸発させ、膜厚及び 蒸発速度検出用水晶振動子16により正孔輸送層3の膜 40 厚と蒸発速度を測定してシャッター14の閉口率を制御しながらホルダー10aに固定されたガラス基板から成る膜形成基板10のITO膜上に、一般式(3)で示された化合物と一般式(2)で示された化合物との混合物から構成される正孔輸送層3を形成した。

【0039】尚、真空蒸若装置による共蒸若条件は以下 の通りである。

[0040]

加熱 温度:170~190℃

* 蒸着レート: 一般式(3) で示された化合物は0.3 nm/sec. 一般式(2) で示された化合物は0.1 nm/sec.

10 膜 膜:50nm

次に、この図2の真空蒸着装置の真空をプレークすることなく、同じ真空蒸着装置内でボート加熱法により発光 層4を形成した。

【0041】すなわち、溶媒からの再結晶により符製した上記一般式(4)で示された化合物を蒸発源に用い、これを熱電対付き加熱ボード11上に截置して上記正孔輸送層3の場合と同様に膜形成基板10の正孔輸送層3上に発光層4を形成した。

【0042】真空蒸着条件は以下の通りである。 【0043】

背 E: 5. 0×10⁻⁷torr.以下

加熱 温度:180~200℃

蒸着レート: 0. 1 nm/sec. ~1. 0 nm/se

最後に、この図2の真空蒸着装置の真空をプレークする ことなく、同じ真空蒸着装置内で電子線加熱法により除 極用金属電極6を形成した。

【0044】すなわち、純度99.99%のマグネシウムをBN製電子線加熱蒸着用るつば12に報置し、電子鉱13により加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子17により陰極用金属電極6の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター15の開口率を制御しながら、膜形成基板10の電子輸送階5上に陰極用金属電極6を形成した。尚、図中、18はマスクを示している。【0045】陰極用金属電極6の真空蒸着条件は以下の通りである。

[0046]

背 庄: 5.0×10⁻⁷torr.以下 フィラメント電流: 30~35mA

) 蒸着レート: 0. 1 nm/sec. ~1. 0 nm/se

[実施例2]上記正孔輸送層3の構成材料として上記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(5)で示される化合物との混合物を適用したことを除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

【0047】 【化10】

より劣っていた。

[0051]

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、機能発現 に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずる ことなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を 向上させることも可能となる。

10

【0052】従って、10V前後という極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供できる効果を有している。

| 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係る有機電界発光素子の断面説明図。 【図2】実施例において使用した真空蒸着装置の説明 図。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極用透明電極
- 3 正孔翰送層
- 4 発光層
- 6 陰極用金属電極

, (5)

そして、図1に示す有機電界発光素子の陽極用透明電極 2と陰極用金属電極6の間に9.5Vの電圧を印加した ところ、電流密度70mA/cm²を示し、590nm の波長にて輝度930cd/m²の発光を示した。

【0048】 [比較例] 上記正孔翰送層3の構成材料として上記一般式(2)で示される化合物のみを適用した 10 ことを除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

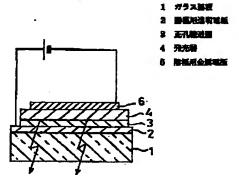
【0049】尚、真空蒸着条件は以下の通りである。

【0050】蒸着レート: 0.3nm/sec.

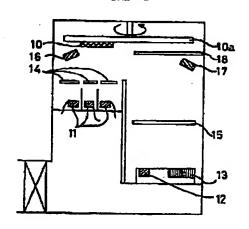
膜 膜:60 n m

そして、実施例と同様に、図1に示された有機電界発光 素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に14 Vの電圧を印加したところ、電流密度42mA/cm² を示すと共に520nmの波長にて輝度500cd/m² の発光を示しており、実施例に係る有機電界発光素子 20

[図1]



[図2]



母公開特許公報(A) 昭61-16552

@Int.CI.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986) 1月24日

H 01 L 21/92

7638-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全2頁)

②発明の名称 集積回路装置

②特 関 昭60-134042

Ө出 顧 昭54(1979) 3月30日

母特 顧 昭54-36871の分割

砂発明者 宮本

小平市上水本町1450番地 株式会社日立製作所武蔵工場内

⑪出 顧 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

0代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

男 概 書

発明の名称 集積回路基置

特許請求の範囲

- 1.(4) 諸素子の形成された半導体循板と
- (b) 上記半導体基根上に形成された配額層と
- (c)上記配線層の電極部を除く学導体基板の一主面を覆う 動機器と
- (1)上記電極部とパンプ形成位置とを接続する上記絶縁簇上に形成された。一番上の層がハンダに 溺れにくい物質からなる層である。少なくとも2 層からなる導電層と
- (c)上記パンプ形成位世に設けられたパンプとからなることを特徴とする集積回路装置。
- 2. 上記パンプは、その下に必要に応じたパンプ 下地層を持つことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の集積回路装置。

発明の詳細な説明

本発明は集積回路装置に関する。ここでは特化 集積回路装置等の基板上の所望とする任意の位置 にはんだパンプ電磁を形成した集積回路装置化つ いて説明する。

はんだパンプ電極(通称CCB電極等)の形成された装置としては、通常、配無完了後のウェハドさらにSiO₂ 、Si₃N₄ あるいはポリイミド系ポリマー等からなる絶縁性の保護襲を形成し、所要のパンプ形成位置における上配保護襲に欠あけを施し、上配欠あけ部に適宜のパンプ下地謀を介してハンダパンプを形成した集積回路装置が作られていた。

しかし、上述の如き従来の装置においては、パンプ位置を基板上の任意の位置に形成するために 多層配差構造とせねばならず、それだけ多くの工 数を要する欠点があった。

尚、供養原の穴あけ部に適宜のペンプ下地段を 介してハンダパンプを形成した集教回路装置については、特別船54~113246号に記載され ている。

本売明は、配益層上の電磁器に導通するはんだ ペンプ電磁を、基板上の任意の位置に容易に形成 することができる新娘な集積回路装置などを提供 する目的でなされたものである。

本発明の一実施例の最要は配繳庁の電電部上の 保護機能大力けを施した後、全面に例えば下iと Cu等からなるメッキ下地線を形成し、その上に 蓄板上の所盤のパンプ形成位置と、前部配線機の 電電部とを始ぶよりにパターン形成されたCIメ ッキ層を設け、次いで適宜のはんだ下地層、例え ばNi 級を介して上記CIメッキ層に接続しては んだパンプを形成し、最後に上記CIメッキ層材 よびはんだパンプをマスクとして残余のメッキ下 地層をエッチング除去することを特徴とするもの である。

第1回(4)万至(4)は本発明の一実施制機を示す工程毎の図である。

まず図(a)の如く、基板1上に形成された配差層 2の電価部上における保護賞3に欠あけを施す。 次に図例の如くTi質4およびCu算5の二層 からなるメッキ下地層を基板上の公司に形成する。 次いで図(c)の如く、進板上の所違とする任意の パンプ形成位置と剪記配差層2の電電部上とを結 ようにパターン形成されたCuメッキ層 6 を設ける。このためには、Cr/Cu/Tiの重ね膜を形成後、Crをホトエッチングでパターニング すればよい。

次に関切の如く、ホトレジストマスタを用いて パンプ形成位置においてCrメッキ層に接続する はんだパンプ?を形成する。ここで、上記ハンダ パンプは、例えばNi等からなるパンプ下地顧8 を介して前記メッキ下地層上に形成される。

最後に図(e)の如く、Cェメッキ層をおよびハン メペンプでセマスクとしてメッキ下地層、即ちCu 勝ちおよびTi属を登扱択的にエッチ除去する。

上述の如き本発明の一実施無機によれば、数回のメッキ処理およびエッチングによる详電層により基板上の任意の位置にはんだパンプを設けることができ、単導体整置の小型化,高密度化を容易にすることができる。

また。最上面に形成されたCェメッキ層ははんだに覆れないため、ハンダパンプが高坂上に溜れ広がることがない。しかも、パンプを高板上に分

数して任意の位置形成しうるため。ポンディング の駅の動化よる熱変労等に対する時命をのばすこ とができる。

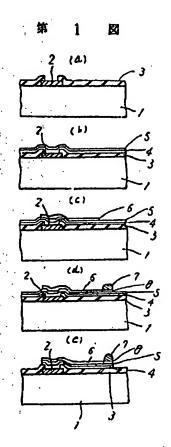
四面の簡単な説明

第1回(A)乃至(c)は本発明の一実施蓄機を示す工程毎の集積回路基板の断面図である。

1 …当板、2 …配線局、3 …保護腕、4 … T i 廊、5 … C u 旗、6 … C r メッキ層、7 …パンプ、 8 …パンプ下地層(N i)。

代理人 弁理士 小川 勝 男





This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.